

EQUILIBRE – EVOLUTION - OPTIMISATION .....	2
I- <u>CALCUL DE L'ENTHALPIE LIBRE DE REACTION <math>\Delta_r G</math></u> .....	2
II- <u>EXPLOITATION : EQUILIBRE CHIMIQUE</u> .....	3
1- <i>Définition de la constante d'équilibre</i> .....	3
2- <i>Relation de Guldberg et Waage (RGW) ou Loi d'action des masses (LAM)</i> .....	3
3- <i>Calculs de <math>K^\circ(T)</math> (et influence de T)</i> .....	4
4-a- <i>Méthode 1 : tables thermodynamiques</i> .....	4
4-b- <i>Méthode 2 : à partir d'un état d'équilibre connu</i> .....	5
4-c- <i>Influence de la température sur <math>K^\circ(T)</math></i> .....	5
III- <u>EXPLOITATION : EVOLUTION D'UN SYSTEME DONNE, OPTIMISATION (REVISION)</u> .....	6
1- <i>Nouvelle expression de l'enthalpie libre de réaction et méthode</i> .....	6
2- <i>Optimisation d'un procédé par le choix de la température : <math>K^\circ(T)</math> varie</i> .....	7
3- <i>Optimisation d'un procédé par le choix de la pression : Q varie</i> .....	8
4- <i>Optimisation en systèmes ouverts : Q varie par modification des <math>n_j</math></i> .....	9
3-a- <i>Exemple du vaporéformage</i> .....	9
3-b- <i>Exemple de l'estérification</i> .....	10
3-c- <i>Exemple d'un dosage biphasique :</i> .....	10
3-d- <i>Introduction d'un constituant inerte</i> .....	10

## EQUILIBRE – EVOLUTION - OPTIMISATION

Nous avons énoncé dans un chapitre précédent l'expression du second principe, adapté aux conditions expérimentales en chimie ( T et P constants ) : Un système évolue spontanément de telle façon que :

$$dG \leq 0 \text{ ou } \Delta_r G \cdot d\xi \leq 0 \quad \text{l'égalité à 0 caractérisant l'EQUILIBRE}$$

G étant défini par  $G = H - TS = \sum_i n_i \mu_i(T, P)$ , les potentiels chimiques étant :  $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$

Toutes les expressions dans ce cours négligent donc le terme  $V_{m_i}(T) \cdot (P - P^\circ)$  pour les corps condensés.

$$\Delta_r G \text{ étant défini par } \Delta_r G = \left( \frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} = \sum_i \bar{\nu}_i \mu_i(T, P) = \left( \frac{d(H-TS)}{d\xi} \right)_{T,P} = \left( \frac{dH}{d\xi} \right)_{T,P} - T \left( \frac{dS}{d\xi} \right)_{T,P} = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

### I- CALCUL DE L'ENTHALPIE LIBRE DE REACTION $\Delta_r G$

Développons l'expression de  $\Delta_r G = f(\mu)$  pour un système en réaction chimique évoluant à T et P constants, dans l'hypothèse où l'on peut négliger l'influence de la pression sur les potentiels chimiques des espèces condensées.

$$\Delta_r G = \sum_i \bar{\nu}_i \mu_i(T, P) = \sum_i \bar{\nu}_i (\mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i) = (\sum_i \bar{\nu}_i \mu_i^\circ(T)) + RT \ln (\prod_i a_i^{\bar{\nu}_i})$$

Enthalpie libre de (R)



De sorte que

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q)$$

- Calcul de  $\Delta_r G^\circ$

Par définition,  $G = H - TS$  : on peut montrer  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$  en  $J \cdot mol^{-1}$  ou  $kJ \cdot mol^{-1}$

Ce calcul nécessite donc de savoir calculer  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$ :

- Calcul de  $\Delta_r H^\circ$

Loi de Hess:  $\Delta_r H^\circ = \sum_i \bar{\nu}_i \cdot \Delta_f H_i^\circ$  car dans l'hypothèse d'Ellingham  $\Delta_r H^\circ = cste$

- Calcul de  $\Delta_r S^\circ$ :

Des tables ont été établies qui donnent  $S_i^\circ(298K)$  en  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$  pour un nombre important d'espèces (ces tables ont été établies à partir du troisième principe et grâce à  $dS/dT = C_p/T$  par intégration entre  $T=0K$  et  $T=298K$ )

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \bar{\nu}_i S_i^\circ \quad \text{où } S_i^\circ \text{ est l'entropie molaire standard de } i \text{ et dans l'hypothèse d'Ellingham } \Delta_r S^\circ = cste$$

Noter la différence avec la loi de Hess ( qui existe aussi pour  $\Delta_r S^\circ$  mais est peu utile car les tables donnent  $S_i^\circ$ )

#### Remarque :

L'augmentation de la probabilité de réalisation d'un état d'un système provoque l'augmentation de S. Plus le désordre d'un état est important, plus grande est sa probabilité de réalisation et plus grande est son entropie. Inversement plus grand est l'ordre, plus petite est S. En conséquence :



On peut grâce à cette remarque, et en assimilant les valeurs des entropies standards des corps dans un état donné, à une valeur unique, évaluer grossièrement le signe de l'entropie standard de réaction :

Soit la réaction :  $\text{N}_2\text{g} + 3 \text{H}_2\text{g} = 2 \text{NH}_3\text{g}$  en phase gaz  $\Delta_r S^\circ = 2S^\circ_{\text{NH}_3\text{g}} - 3S^\circ_{\text{H}_2\text{g}} - S^\circ_{\text{N}_2\text{g}} \approx 2S^\circ_{\text{gaz}} - 3S^\circ_{\text{gaz}} - S^\circ_{\text{gaz}} \approx -2S^\circ_{\text{gaz}} < 0$

Soit la réaction :  $\text{CaCO}_3\text{cr} = \text{CaOcr} + \text{CO}_2\text{gaz}$   $\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{CO}_2\text{gaz}} + S^\circ_{\text{CaOcr}} - S^\circ_{\text{CaCO}_3\text{cr}} \approx S^\circ_{\text{gaz}} + S^\circ_{\text{cr}} - S^\circ_{\text{cr}} \approx S^\circ_{\text{gaz}} > 0$

Soit la réaction :  $\text{Ccr} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{gaz} = \text{COgaz}$   $\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{COgaz}} - \frac{1}{2} S^\circ_{\text{O}_2\text{gaz}} - S^\circ_{\text{Ccr}} \approx S^\circ_{\text{gaz}} - \frac{1}{2} S^\circ_{\text{gaz}} - S^\circ_{\text{cr}} \approx \frac{1}{2} S^\circ_{\text{gaz}} > 0$

Plus généralement, si une réaction crée du désordre ( en créant du gaz ) en évoluant dans le sens direct,  $\Delta_r S^\circ > 0$  , de sorte que  $\Delta_r G^\circ$  sera une fonction décroissante de T, alors que si elle crée de l'ordre ( en consommant des gaz ) dans le sens direct,  $\Delta_r S^\circ < 0$  de sorte que  $\Delta_r G^\circ$  sera une fonction croissante de T .

ATTENTION :  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont supposées constantes selon T , MAIS  $\Delta_r G^\circ$  varie fortement selon T, selon une loi affine.

## II-EXPLOITATION : EQUILIBRE CHIMIQUE

Tout système à T et P fixé évolue de telle sorte que  **$\Delta_r G. d\xi < 0$  et à l'équilibre  $\Delta_r G = 0$**

### 1-Définition de la constante d'équilibre

Utilisons l'expression de l'enthalpie libre de réaction trouvée précédemment :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q) = 0 \quad \text{à l'équilibre}$$

Avec  $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$

$$\Leftrightarrow \Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(Q) \quad \text{à l'équilibre}$$

$$\Leftrightarrow Q = e\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) \quad \text{à l'équilibre : équation (1)}$$

L'exponentielle ne dépend que de T, caractéristique de la réaction chimique à une température T donnée. Cette exponentielle sera notée  $K^\circ(T)$  , nommée constante de réaction. Ainsi par **DEFINITION de  $K^\circ(T)$**  :

$$K^\circ(T) = e\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) \quad \text{ou} \\ \Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(K^\circ(T))$$

Ces deux expressions montrent que cette constante d'équilibre existe que la réaction chimique envisagée soit réalisée ou pas, car **la constante d'équilibre est un objet mathématique**, calculable à partir de tables, et de l'écriture d'une réaction chimique. **La constante d'équilibre ne dépend QUE DE T**

**Exercice 1 :** *Savoir calculer  $K^\circ(T)$  grâce à sa définition. Comprendre la différence entre  $K^\circ(T)$  et  $Q$  ,  $\Delta_r G^\circ$  et  $\Delta_r G$ .*

### 2-Relation de Guldberg et Waage ( RGW) ou Loi d'action des masses (LAM)

Reprenons l'équation (1) dont nous avons extrait un membre pour **définir**  $K^\circ(T)$ :

$Q = e\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$  vérifiée à l'équilibre se traduit donc par

$$\text{à l'équilibre, } Q = K^\circ(T)$$

$$\text{avec } Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

**Relation de Guldberg et Waage ou Loi d'Action des Masses**

Cette égalité  $K^\circ(T) = Q$ , applicable et vérifiée uniquement, mais systématiquement (condition nécessaire et suffisante) lorsque le système est à l'équilibre, permet après un bilan de matière de **déterminer l'état du système à l'équilibre**.

**Exercices 2 :** *Décrire quantitativement un état d'équilibre par exploitation de la LGW. Distinguer un état final d'équilibre d'un état final en rupture d'équilibre. Acquérir des méthodes techniques de calcul.*

### 3- Calculs de $K^\circ(T)$ ( et influence de T )

$K^\circ(T)$  est calculable de 2 façons distinctes, classées ici par fréquence d'usage .

#### 4-A- METHODE 1 : TABLES THERMODYNAMIQUES

Par définition  $K^\circ(T) = e\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$   $K^\circ(T)$  est donc calculable à partir de  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$ .

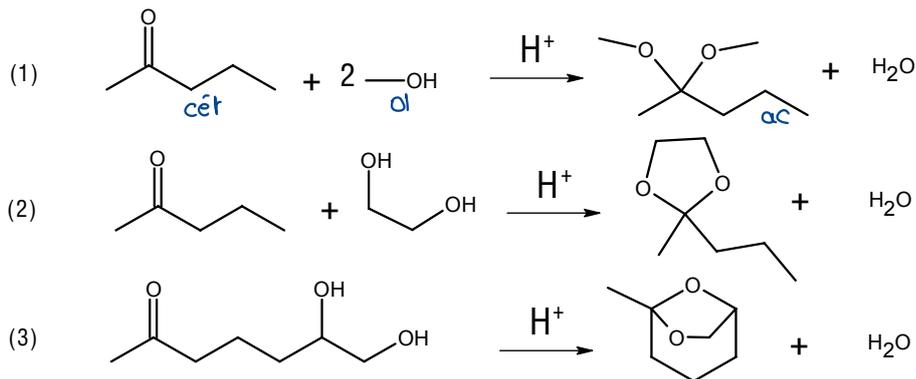
La valeur de T pour laquelle  $\Delta_r G^\circ(T) = 0$ , correspond à la valeur de T pour laquelle  $K^\circ(T) = 1$ . Cette température est appelée température d'inversion, souvent notée  $T_i$ .

On peut comprendre le mot « inversion » comme inversion du signe de  $\Delta_r G^\circ(T)$  ou inversion du sens favorable de la réaction ( si  $K^\circ(T) > 1$ , réaction plutôt favorisée dans le sens direct, si  $K^\circ(T) < 1$ , réaction plutôt favorisée dans le sens indirect ).

#### Analyse de la relation entre la valeur de $\Delta_r G^\circ$ et la valeur de $K^\circ$

- $\Delta_r G^\circ < 0 \Rightarrow K^\circ \gg 1$  : plus  $\Delta_r G^\circ$  est faible, plus grand est  $K^\circ$ , plus avancée est la réaction.
- $\Rightarrow$  réaction EXOTHERMIQUE ( $\Delta_r H^\circ < 0$ ) et créant du désordre, ie  $\Delta_r S^\circ > 0 \Rightarrow$  toujours très avancée.
- $\Rightarrow$ ...réaction ENDOTHERMIQUE ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ) et créant de l'ordre, ie  $\Delta_r S^\circ < 0 \Rightarrow$  toujours très peu avancée.
- Entre 2 réactions à  $\Delta_r H^\circ$  identiques, la réaction créant le plus de désordre (le moins d'ordre) sera favorisée.

Conséquence sur un exemple : Comparons 3 réactions d'acétalisation, en phase liquide .



Quelle que soit la réaction, on observe la rupture d'un liaison double C=O, la création de 2 liaison  $\sigma$  C-O et de 2 liaisons  $\sigma$  O-H : Ainsi  $\Delta_r H^\circ = \Delta_{L C=O} H^\circ - 2 \Delta_{L C-O} H^\circ - 2 \Delta_{L O-H} H^\circ$  est l'enthalpie commune aux 3 réactions.

Par contre les entropies de réaction sont différentes :

$$\begin{aligned}
 (1) : \Delta_r S^\circ_{(1)} &= S^\circ_{H_2O(l)} + S^\circ_{Ac(l)} - S^\circ_{Cet(l)} - 2S^\circ_{Me(l)} \approx -S^\circ_{Me(l)} < 0 \\
 (2) : \Delta_r S^\circ_{(2)} &= S^\circ_{H_2O(l)} + S^\circ_{Ac(l)} - S^\circ_{Cet(l)} - S^\circ_{EtG(l)} \approx 0 \\
 (3) : \Delta_r S^\circ_{(3)} &= S^\circ_{H_2O(l)} + S^\circ_{Ac(l)} - S^\circ_{Cet-O(l)} \approx +S^\circ_{Me(l)} > 0
 \end{aligned}$$

Tous les  $S^\circ$  sont à peu près égaux car tous à l'état liquide.

Ainsi  $\Delta_r G^\circ(1) \dots > \dots \Delta_r G^\circ(2) \dots > \dots \Delta_r G^\circ(3)$  et  $K^\circ(1) \dots < \dots K^\circ(2) \dots < \dots K^\circ(3)$

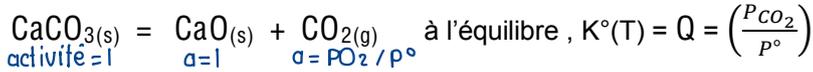
**Conséquence** : les réactions de cyclisation sont thermodynamiquement favorisée pour des raisons ENTROPIQUES, par ailleurs, elles sont cinétiquement favorisées pour des raisons de probabilité de rencontre MAX  $\Rightarrow$  "FACILE" de cycliser (à 5 ou 6 centres)

#### 4-B- METHODE 2 : A PARTIR D'UN ETAT D'EQUILIBRE CONNU

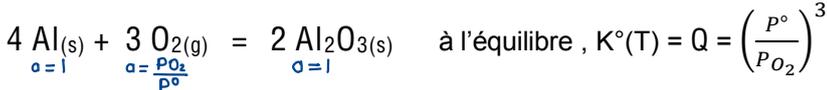
Parfois, la description expérimentale de l'état d'un système à l'équilibre (permettant le calcul de toutes les activités), permettra le calcul de Q pour ce système, et donc l'application de la loi d'action des masses ( ou relation de Guldberg et Waage )  $Q=K^\circ(T)$ , permet de déterminer  $K^\circ(T)$ .

Cette méthode est souvent utilisée lorsque la réaction ne fait intervenir qu'un seul gaz, produit ou consommé :

#### Exemples :



Donc étudier / mesurer la pression en CO<sub>2</sub> dans le système, c'est connaître la constante de l'équilibre.



Donc étudier / mesurer la pression en O<sub>2</sub> dans le système, c'est connaître la constante de l'équilibre.

#### 4-C- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR K°(T)

On peut étudier  $\left( \frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} \right)$  qui donne une relation intéressante :

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

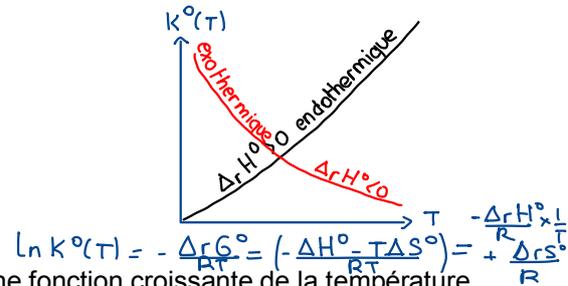
$$d \ln K^\circ(T) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T^2} dT$$

$$\int d \ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{cte}$$

$$\Leftrightarrow \ln K^\circ(T) = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + b$$

$$\left( \frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

**Relation de Van't Hoff**



On en déduit que si une réaction est endothermique, ie  $\Delta_r H^\circ > 0$ ,  $K^\circ(T)$  est une fonction croissante de la température, augmente lors d'une élévation de température.

si une réaction est exothermique, ie  $\Delta_r H^\circ < 0$ ,  $K^\circ(T)$  est une fonction décroissante de la température, diminue lors d'une élévation de température.

Inversement, si la constante d'une réaction augmente avec la température, c'est donc que  $\Delta_r H^\circ > 0$  (endothermique)  
si la constante d'une réaction diminue avec la température, c'est donc que  $\Delta_r H^\circ < 0$  (exothermique)

Donc étudier l'évolution de  $K^\circ(T)$  en fonction de la température, permet de savoir si une réaction est endo ou exothermique.

Par ailleurs, dans l'hypothèse d'Ellingham,  $\Delta_r H^\circ = \text{cte}$ , l'intégration de cette relation donne:

$$\text{Dans le cadre d'une intégration « simple » : } \ln(K^\circ(T)) = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + C^{te}$$

soit  $\ln(K^\circ(T))$  fonction affine de  $\frac{1}{T}$ , de pente  $\frac{-\Delta_r H^\circ}{R}$

**Remarque** : il n'est en réalité pas nécessaire d'intégrer Van't Hoff pour obtenir ce résultat :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(K^\circ(T)) \Leftrightarrow \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -RT \ln(K^\circ(T)) \Leftrightarrow \ln(K^\circ(T)) = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

On retient que connaître la valeur de  $K^\circ(T)$  à plusieurs températures, permet, par tracé affine de  $\ln(K^\circ(T))$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ , de déterminer  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  de la réaction.

Dans le cadre d'une intégration + précise, entre 2 températures :

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$\int_{T_2}^{T_1} d \ln(K^\circ(T)) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_2}^{T_1} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\ln \left( \frac{K^\circ(T_1)}{K^\circ(T_2)} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

**Relation de Van't Hoff intégrée**

Donc si on connaît 2 valeurs de  $K^\circ$  à 2 températures différentes, on peut en déduire  $\Delta_r H^\circ$ . Et si on connaît une valeur de  $K^\circ$  à une température notée  $T_2$ , et  $\Delta_r H^\circ$  de la réaction, on peut calculer  $K^\circ$  à toute autre température  $T_1$  :

$$K^\circ(T_1) = K^\circ(T_2) \cdot \exp \left( \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right)$$

**Exercices 3 :** Savoir adapter le mode de raisonnement aux données particulières du problème. Maîtriser les expressions de  $K^\circ(T)$  et sa dépendance à la température, pour exploiter / déterminer des états d'équilibre variables selon  $T$ .

### III-EXPLOITATION : EVOLUTION D'UN SYSTEME DONNE, OPTIMISATION (REVISION)

2<sup>nd</sup> principe : Tout système à  $T$  et  $P$  fixés évolue de telle sorte que  **$\Delta_r G \cdot d\xi < 0$**

#### **1- Nouvelle expression de l'enthalpie libre de réaction et méthode**

Comme :  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q$

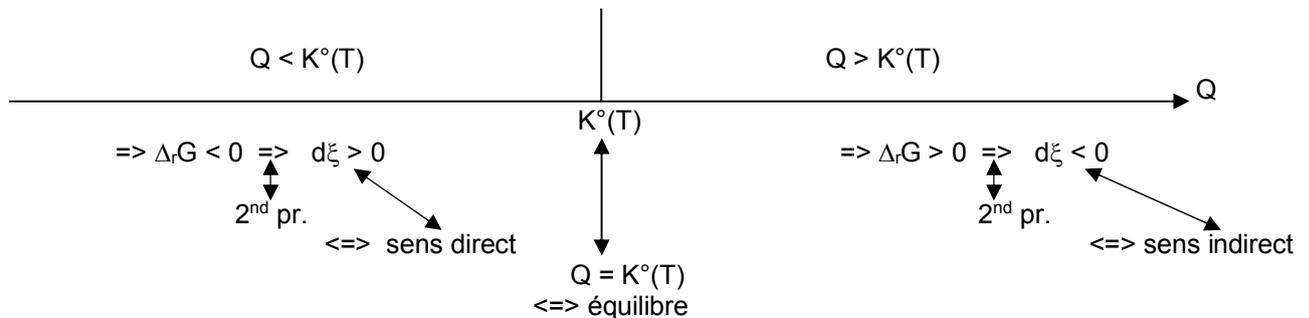
avec  $Q = \prod_i a_i^{v_i}$

et  $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln (K^\circ(T)) \Rightarrow \Delta_r G = -RT \ln (K^\circ(T)) + RT \ln Q \Rightarrow$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ(T)}$$

On **démontre** ainsi la méthode apprise depuis l'an passé, qu'il faudra dorénavant savoir justifier :

**La comparaison de  $Q$  par rapport à  $K^\circ(T)$  permet de conclure sur le sens d'évolution du système :**



**Exercices 4 :** Exploiter la nouvelle expression de  $\Delta_r G$  : comparer  $K^\circ(T)$  et  $Q$ , opportunément.

## 2- Optimisation d'un procédé par le choix de la température : $K^\circ(T)$ varie

Toute réaction présente un avancement d'autant plus grand que  $K^\circ(T)$  est grand. Donc on peut jouer sur la température pour travailler avec la température permettant la valeur de  $K^\circ(T)$  la plus grande, nécessaire pour obtenir le meilleur rendement en produit. Inversement, il faudra aussi que la température choisie minimise le rendement des réactions parasites. On n'oubliera pas que **chauffer a un coût**, et que **travailler à température basse ralentit fortement les processus** ( loi d'Arrhénius ), ce qui constituera des limites aux domaines de température convenables.

La relation de Van't Hoff sera TOUJOURS invoquée et présentée, pour justifier le choix d'augmenter ou diminuer la température pour optimiser un procédé :

$$\left( \frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Donc une réaction endothermique est favorisée à température élevée (  $K^\circ_{\text{endo}}$  augmente si T augmente ) .

**MAIS** : selon le 1° principe, une réaction endothermique provoque une diminution de température du milieu : il faudra donc toujours un **four** pour maintenir la température minimale nécessaire.

Donc une réaction exothermique est favorisée à température basse (  $K^\circ_{\text{exo}}$  augmente si T diminue ) .

**1° MAIS** : selon le 1° principe, une réaction exothermique provoque une augmentation de température du milieu : il faudra donc toujours des **recupérateurs de chaleur** pour maintenir la température suffisamment basse.

**2° MAIS** : la cinétique de la réaction peut être très ralentie ( voir Loi d'Arrhénius ) à la température certes optimale d'un point de vue thermodynamique, mais trop basse d'un point de vue cinétique: un compromis est souvent nécessaire entre besoins thermodynamiques et besoins cinétiques. Les catalyseurs sont très souvent nécessaires pour les réactions exothermiques devant se produire à basse température.

Exercices 5 : Savoir répondre aux questions d'optimisation d'un procédé via le choix de la température en invoquant la relation de Van't Hoff .

### 3- Optimisation d'un procédé par le choix de la pression : Q varie

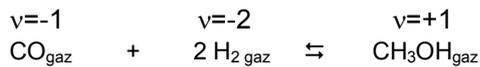
#### RAISONNEMENT PAR $\Delta_r G$ VIA L'ETUDE DE L'EVOLUTION DE Q PAR MODIFICATION DE P

Soit un système à l'équilibre, à la pression P : L'enthalpie libre est nulle :  $\Delta_r G_{El, \text{éq}} = RT \ln \frac{Q}{K^\circ(T)} = 0$

Modifions subitement la pression : L'objet mathématique  $K^\circ(T)$  n'est pas modifié, car ne dépend que de T  
(T reste constant) Le quotient de réaction Q est susceptible d'être modifié.

Soit un système à l'équilibre, à la température T, à la pressions P. Etudions 3 exemples caractéristiques :

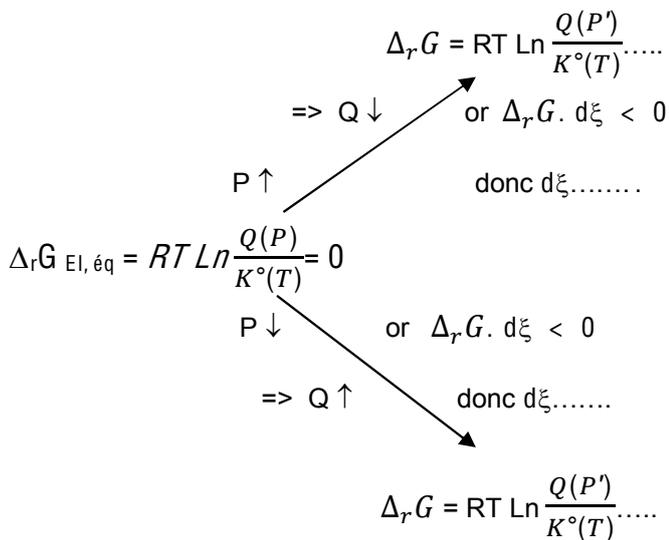
#### Exemple 1 :



$$Q = \frac{X_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P^{\circ 2}}{X_{\text{CO}} \cdot X_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{Tot}}^2}$$

Q dépend donc de P. P est à la puissance  $-2$  dans Q.

Cette puissance provient de  $\sum \nu_{i, \text{gaz}} = -1-2+1 = -2$



$$\sum \nu_{i, \text{gaz}} < 0$$

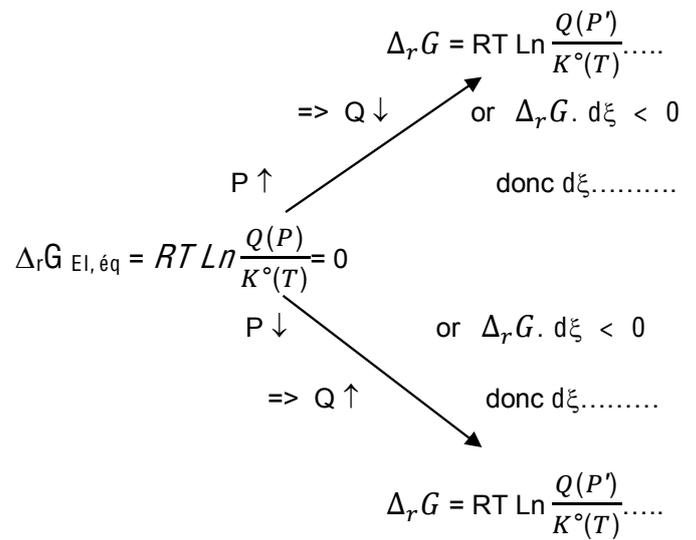
#### Exemple 2 :



$$Q = \frac{X_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{Tot}}}{X_{\text{CH}_4} \cdot P^\circ}$$

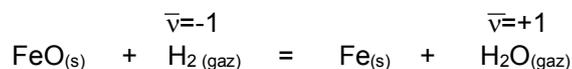
Q dépend donc de P. P est à la puissance  $+1$  dans Q.

Cette puissance provient de  $\sum \nu_{i, \text{gaz}} = +2-1 = 1$



$$\sum \nu_{i, \text{gaz}} > 0$$

#### Exemple 3 :



$$Q = \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{H}_2}}$$

ne dépend pas de P, car  $\sum \bar{\nu}_{i, \text{gaz}} = -1+1 = 0$

$$\Delta_r G \text{ reste } = 0 \quad \xleftarrow{\text{P } \downarrow} \quad \Delta_r G_{El, \text{éq}} = RT \ln \frac{Q(P)}{K^\circ(T)} = 0 \quad \xrightarrow{\text{P } \uparrow} \quad \Delta_r G \text{ reste } = 0$$

On peut généraliser de la façon suivante ( démonstration par le calcul de Q(P) et l'expression de l'enthalpie libre )

**En résumé** ♦ Une pression élevée optimise le rendement d'une réaction qui consomme du gaz ( $\sum \bar{\nu}_{i, \text{gaz}} < 0$ )  
 Par ♥ ♦ Une pression basse optimise le rendement d'une réaction qui crée du gaz ( $\sum \bar{\nu}_{i, \text{gaz}} > 0$ )  
 ♦ Une réaction qui ne change pas la qtté gazeuse totale ( $\sum \bar{\nu}_{i, \text{gaz}} = 0$ ) n'est pas sensible à un changement de pression. La pression n'a aucune influence sur la réaction. La pression n'est pas un facteur d'équilibre.

**Mnémotechnique** : Le système réagit en termes de modération :

- En réponse à une augmentation de pression, le système cherche à diminuer la pression, et son moyen d'action est la diminution du nombre de moles gazeuses.
- En réponse à une diminution de pression, le système cherche à l'augmenter, et son moyen d'action est l'augmentation du nombre de moles de gaz.
- Pas de moyen d'action si le nombre de moles de gaz n'est pas modifié par le bilan.

**Remarque 1** : travailler à des pressions autres que la pression atmosphérique est coûteux en énergie . Travailler à des pressions < 1 bar augmente le volume gazeux et donc augmente la taille des installations, et rend le protocole encore plus coûteux. Une méthode moins coûteuse pour diminuer la pression des gaz actifs peut être de travailler en présence de gaz inactifs. Les gaz actifs sont dilués, et le résultat est le même qu'une diminution de pression.

**Remarque 2** : La cinétique des réactions entre gaz est .....à pression faible.

**Remarque 3** : Si la réaction d'intérêt n'est pas sensible à la pression, alors les réactions parasites à éviter le seront peut-être : le choix de la pression sera éventuellement fait pour diminuer leur rendement.

#### **4- Optimisation en systèmes ouverts : Q varie par modification des $n_i$**

Typiquement, il s'agit d'étudier des systèmes OUVERTS en réaction : on peut ajouter du réactif en continu ou éliminer un ou plusieurs produits en continu.

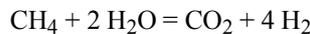
##### 3-A- EXEMPLE DU VAPOREFORMAGE

Le dihydrogène peut être obtenu par électrolyse de l'eau, mais sa production la plus importante en tonnage est issue du vaporéformage du méthane.

On trouve les conditions expérimentales suivantes : T = 1100°C , catalyseur NiO solide , P = 5 bars

T = 880°C , catalyseur NiO-CeO<sub>2</sub> , P = 35 bars

pour une production par l'équation de réaction suivante :



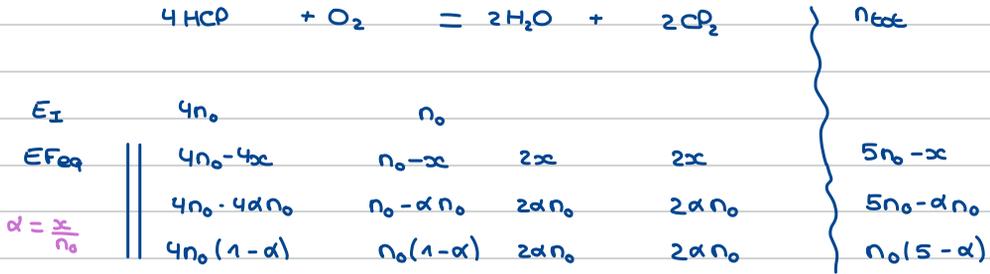
Dans les conditions opératoires, tous les constituants sont sous forme gazeuse.

On donne les enthalpies standard de formation, et entropies standards à 298 K :

	CH <sub>4</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	- 74,8	- 393,5		- 241,8
$S^\circ / \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	186,2	213,8	130,6	188,8

- 1- Etudier l'influence de la température sur cette réaction. Calculer  $K^\circ$  aux 2 températures mentionnées.
- 2- Etudier l'influence de la pression sur cette réaction.
- 3- Comment justifier les valeurs de 5 et 35 bars pour les 2 conditions expérimentales pratiquées ? Quel élément supplémentaire confirme cette hypothèse ?
- 4- Montrer par l'enthalpie libre de réaction que l'addition continue de vapeur d'eau dans le système favorise la conversion du méthane.
- 5- Quel est l'intérêt de rajouter de la vapeur d'eau en continu, plutôt que de l'introduire en très gros excès dès le début ?

condition expérimentale : prop stoechiométrique



OUTILS : taux d'avancement :  $\xi = \frac{\text{avancement}}{\text{avancement max}}$

taux de conversion :  $\alpha = \frac{\text{qté qm réagi}}{\text{qté initiale}}$

rendement :  $R = \frac{\text{qté obtenue}}{\text{qté max possible}}$

$\rightarrow \xi = \frac{x}{n_0}$	$R = \frac{2x}{2n_0}$	$\alpha = \frac{4x}{4n_0}$	$x = \xi \cdot n_0$
			$x = R \cdot n_0$
			$x = \alpha \cdot n_0$

\* A l'équilibre,  $K^\circ(T) = Q = \frac{P_{\text{CO}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P^\circ}{P_{\text{HCP}} \cdot P_{\text{O}_2}}$

$\downarrow$  dég

$= \frac{x_{\text{CO}_2}^2 \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P^\circ}{x_{\text{HCP}}^4 \cdot x_{\text{O}_2}} \cdot P_T$

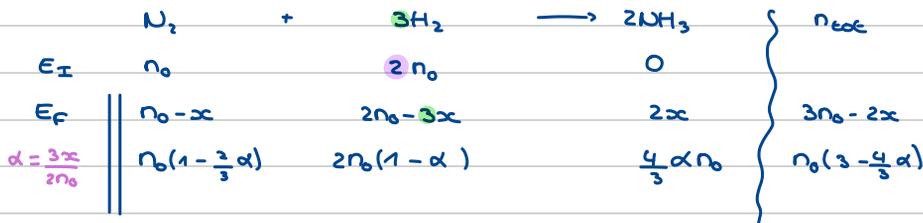
$\downarrow$  dég

$= \frac{(2\alpha n_0)^2 \cdot (2\alpha n_0)^2 \cdot n_0(5-\alpha)}{(4n_0(1-\alpha))^4 \cdot n_0(1-\alpha)} \cdot \frac{P^\circ}{P_T}$  à connaître

$\Leftrightarrow x_{\text{CO}_2} = \frac{2\alpha n_0}{n_0(5-\alpha)} = \frac{2\alpha}{5-\alpha}$

Donc  $\Rightarrow P_{\text{HCP}} = \frac{4n_0(1-\alpha)}{n_0(5-\alpha)} \cdot P_T$  à connaître

condition expérimentale : 1:2 de  $N_2$  et  $H_2$



\*  $\alpha = \frac{3x}{2n_0}$   $\Leftrightarrow x = \frac{2}{3}\alpha n_0$

\* À l'équilibre,  $K^o(T) = Q = \frac{P_{NH_3}^2 \cdot P_{tot}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$

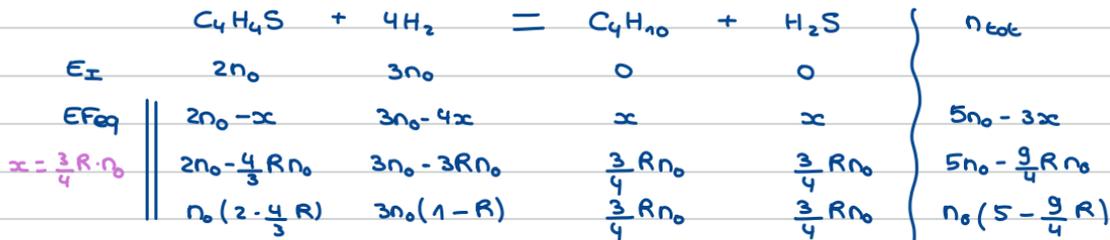
$$= \frac{n_{NH_3}^2 \cdot n_{tot}^2}{n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3} \cdot \frac{P_{tot}^2}{P_T^2}$$

$$= \frac{(4/3\alpha \cdot n_0)^2 \cdot (n_0(3 - 4/3\alpha))^2}{n_0(1 - 2/3\alpha) \cdot (2n_0(1 - \alpha))^3} \cdot \frac{P_{tot}^2}{P_T^2}$$

si  $P_T$  connu

$\Rightarrow \alpha \Rightarrow x_f \Rightarrow i$

condition expérimentale : 2:3 prop de  $C_4H_4S$  et  $H_2$



\* recherche limitant : si  $C_4H_4S$  :  $2n_0 - x = 0 \Rightarrow x_{max} = 2n_0$

si  $H_2$  limitant :  $3n_0 - 4x = 0 \Rightarrow x_{max} = \frac{3}{4}n_0$  min

$$R = \frac{x}{\frac{3}{4}n_0} \Rightarrow x = \frac{4}{3}R \cdot n_0$$

\* À l'équilibre,  $K^o(T) = Q = \frac{P_{H_2S} \cdot P_{C_4H_{10}}}{P_{C_4H_4S} \cdot P_{H_2}^4} \cdot p_0^3$   $\nearrow$  PCW  $\searrow$  deg

$$= \frac{n_{H_2S} \cdot n_{C_4H_{10}} n_T^3}{n_{C_4H_4S} \cdot n_{H_2}^4} \frac{p_0^3}{P_T^3}$$

$$\ln k^0, k^0$$

$$3. v = k [\text{réactif}]^\alpha [\text{réactif}]^\beta = k \left(\frac{n_1}{V}\right)^\alpha \left(\frac{n_2}{V}\right)^\beta = \frac{k}{(RT)^{\alpha+\beta}} \cdot P_1^\alpha \cdot P_2^\beta \Leftrightarrow \uparrow P \Rightarrow \uparrow v$$

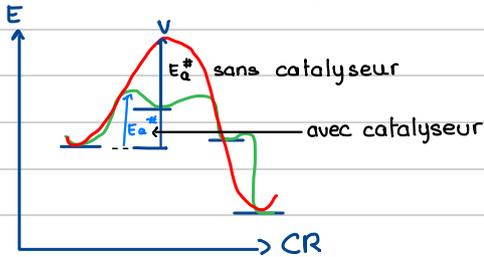
↑  
si ordre

or gaz :  $PV = n_i RT \Rightarrow \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT}$

$\Rightarrow$  Quand  $T \downarrow$  ( $880^\circ\text{C} / v(T)$ )  $\downarrow \Rightarrow$  compensation par  $P \uparrow \Rightarrow v(P) \uparrow$

Confirmation:

emploi d'un catalyseur pour  $\uparrow v$ .



4. Soit  $\Delta_r G_{\xi} = 0 = RT \ln \frac{Q}{K^0(T)}$   
Rajoutons de la vapeur d'eau.

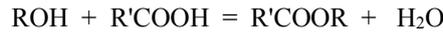
$$Q = \frac{n_{\text{H}_2}^4 \cdot n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot n_{\text{tot}}^2} \left(\frac{P_{\text{tot}}}{P^0}\right)^2$$

Par ajout de  $\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}} \uparrow$  et  $n_{\text{tot}} \uparrow \Rightarrow Q \downarrow$  ou  $\Delta_r G \cdot d\xi < 0 \Rightarrow d\xi > 0$   
 $\Rightarrow \Delta_r G < 0$  FAVORABLE

5. PK,  $\text{H}_2\text{O}$  ajoutée en continu:

1. diminuer le volume des installations car  $V_{\text{gaz}}$  est énorme
2. cette (R) est endothermique  $\Rightarrow V \downarrow$  spontanément  $\Rightarrow$  chauffer pour que T reste à valeur choisie  
l'eau gaz introduite petit à petit dans le chauffage.

3-B- EXEMPLE DE L'ESTERIFICATION.



Le cours nous apprend que la réaction d'estérification est une réaction en équilibre, athermique ( $\Delta_r H^\circ = 0$ )

Pour optimiser la réaction, l'idée est d'éliminer d'eau du système.

- 1- Montrer par l'expression de  $\Delta_r G$  du système à l'équilibre que l'élimination de l'eau est effectivement un moyen efficace pour déplacer l'équilibre.
- 2- Rappeler la méthode utilisée pour réaliser cette élimination.

1-  $\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K^\circ}\right)$  ne dépend pas de T car  $\Delta_r H^\circ = 0$

Soit un EI éq:  $\Delta_r G_{\text{eq}} = 0 = RT \ln\left(\frac{Q}{K^\circ}\right)$

Étudions  $Q = \frac{x_{R'COOR} \cdot x_{H_2O}}{x_{ROH} \cdot x_{R'COOH}} = \frac{n_{R'COOR} \cdot n_{H_2O}}{n_{ROH} \cdot n_{R'COOH}}$

"on élimine  $H_2O$ "  $\Leftrightarrow n_{H_2O} \searrow \Rightarrow Q \searrow \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0$  favorable  
↑  
2nd principe

2- Dean-Stark (en présence de toluène dans le ballon)

3-C- EXEMPLE D'UN DOSAGE BIPHASIQUE :

On peut doser de l'iode dissoute en milieu organique par un réactif en milieu aqueux non miscible.  $I_2$  est alors en équilibre sous 2 phases : fortement concentré en milieu organique et faiblement concentré en phase aqueuse. Le thiosulfate de sodium, ionique, réactif de dosage de  $I_2$  est insoluble en phase organique. Montrer par une expression de  $\Delta_r G$  que l'iode en milieu organique peut être totalement dosée.

$I_{2\text{org}} = I_{2\text{aq}}$

Soit l'éq:  $\Delta_r G_{\text{EI éq}} = 0 = RT \ln\left(\frac{Q}{K^\circ(T)}\right)$

$I_{2\text{aq}} + 2 S_2 O_3^{2-} \rightleftharpoons 2 I^- + S_4 O_6^{2-} \Rightarrow n_{I_2\text{aq}} \searrow$

dosage TOTAL

COEFF DE PARTAGE  
 $K \ll 1$

or  $Q = \frac{n_{I_2\text{aq}} / V_{\text{aq}}}{n_{I_2\text{org}} / V_{\text{org}}}$  }  $\Rightarrow Q \searrow \Rightarrow \Delta_r G \searrow \Rightarrow d\xi > 0$   
↑  
2nd principe

3-D- INTRODUCTION D'UN CONSTITUANT INERTE

Pour la synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et dihydrogène, en phase gaz, on peut envisager d'utiliser du diazote pur ou de l'air comme source de diazote.

- 1- D'un point de vue thermodynamique, quelle forme du diazote est la plus efficace ?
- 2- La réaction est exothermique. Commenter les conditions industrielles rapportées ci-dessous :  
 « Sous 450°C, 200 bars, un mélange stœchiométrique de ( $N_2$  &  $H_2$ ) circule sur un catalyseur métallique. »

$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{O_2} 2NH_3 \quad n_{\text{tot}}$

EI  $n_{O_2} \quad n_{O_2} \quad \left(\frac{n_{O_2}}{4}\right)$

E F éq  $n_{O_2} - \xi \quad n_{O_2} - 3\xi \quad \left(\frac{n_{O_2}}{4}\right) \quad 2\xi \quad n_{O_2} + n_{O_2} + \left(\frac{n_{O_2}}{4}\right) - 2\xi$

- 1. Etudier sans  $O_2$ , E éq
- 2.  $\ominus O_2$  : effet ?

Exercices 6 : Savoir proposer des conditions optimales de synthèse, interpréter des graphes fournis.

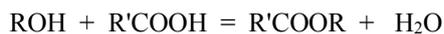
↳ Etude de  $Q$ :

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} \cdot (p^\circ)^2 = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 \cdot n_{\text{tot}}}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{p^\circ^2}{P_T^2}$$

$$\odot O_2 : \Rightarrow n_{\text{tot}} \nearrow$$

$$\Rightarrow Q \nearrow \Rightarrow \Delta_r G > 0$$

$$\stackrel{\text{2}^{\text{nd}} \text{ principe}}{\Rightarrow} d\xi < 0$$

3-B- EXEMPLE DE L'ESTERIFICATION.

Le cours nous apprend que la réaction d'estérification est une réaction en équilibre, athermique ( $\Delta_r H^\circ = 0$ )

Pour optimiser la réaction, l'idée est d'éliminer d'eau du système.

- 1- Montrer par l'expression de  $\Delta_r G$  du système à l'équilibre que l'élimination de l'eau est effectivement un moyen efficace pour déplacer l'équilibre.
- 2- Rappeler la méthode utilisée pour réaliser cette élimination.

3-C- EXEMPLE D'UN DOSAGE BIPHASIQUE :

On peut doser de l'iode dissoute en milieu organique par un réactif en milieu aqueux non miscible.  $\text{I}_2$  est alors en équilibre sous 2 phases : fortement concentré en milieu organique et faiblement concentré en phase aqueuse. Le thiosulfate de sodium, ionique, réactif de dosage de  $\text{I}_2$  est insoluble en phase organique. Montrer par une expression de  $\Delta_r G$  que l'iode en milieu organique peut être totalement dosée.

3-D- INTRODUCTION D'UN CONSTITUANT INERTE

Pour la synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et dihydrogène, en phase gaz, on peut envisager d'utiliser du diazote pur ou de l'air comme source de diazote.

- 1- D'un point de vue thermodynamique, quelle forme du diazote est la plus efficace ?
- 2- La réaction est exothermique. Commenter les conditions industrielles rapportées ci-dessous :  
« Sous 450°C, 200 bars, un mélange stœchiométrique de ( $\text{N}_2$  &  $\text{H}_2$ ) circule sur un catalyseur métallique. »

Exercices 6 : *Savoir proposer des conditions optimales de synthèse, interpréter des graphes fournis.*